IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Kensaku SHINOZAKI

Serial Number: 10/774,375

Filed: February 10, 2004 Customer No.: 38834

For: COPPER FOIL FOR FINE PATTERN PRINTED CIRCUITS AND METHOD OF

PRODCTION OF SAME

# CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents P. O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

March 18, 2004

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

# Japanese Appln. No. 2003-033160, filed on February 12, 2003

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. <u>50-2866</u>.

Respectfully submitted,

WESTERMAN, HATTORI, DANIELS & ADRIAN, LLP

Stephen G. Adrian Reg. No. 32,878

Atty. Docket No.: 042099

1250 Connecticut Ave, N.W., Suite 700

Washington, D.C. 20036

Tel: (202) 822-1100 Fax: (202) 822-1111

SGA/my

# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2003年 2月12日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-033160

[ST. 10/C]:

[JP2003-033160]

出 願 人
Applicant(s):

古河テクノリサーチ株式会社 古河サーキットフォイル株式会社

2004年 2月17日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





【書類名】

特許願

【整理番号】

FCFSI-02

【あて先】

特許庁長官

殿

【国際特許分類】

B32B 15/01

C25D 01/04

【発明者】

【住所又は居所】

栃木県今市市荊沢601番地の2 古河サーキットフォ

イル株式会社内

【氏名】

篠崎 健作

【特許出願人】

【識別番号】

300062979

【氏名又は名称】

古河テクノリサーチ株式会社

【代表者】

御舘 守

【電話番号】

045-320-4460

【特許出願人】

【識別番号】

591056710

【氏名又は名称】

古河サーキットフォイル株式会社

【代表者】

久守 猛

【電話番号】

0288-22-4911

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

112082

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

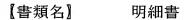
明細書 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要



【発明の名称】 ファインパターンプリント配線用銅箔とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メルカプト基を有する化合物、塩化物イオン、及び必要に応じて低分子量膠、高分子多糖類を添加した銅電解液で製造した電解銅箔の少なくとも一方の表面に、モリブデン、鉄、コバルト、ニッケル、タングステンの内の少なくとも1種を含有する電解浴でやけめっき層を設けたことを特徴とするファインパターンプリント配線用銅箔。

【請求項2】 請求項1に記載のやけめっき層の上に銅のめっき層を更に設けた ことを特徴とするファインパターンプリント配線用銅箔。

【請求項3】 請求項1に記載の銅のやけめっき層又は請求項2に記載の銅のめっき層の上にニッケル又はその合金めっき層、亜鉛又はその合金めっき層、コバルト又はその合金めっき層、クロメート皮膜の少なくとも一つの層を設け、さらにその上に必要によりカップリング剤の層を設けたことを特徴とするファインパターンプリント配線用銅箔。

【請求項4】 メルカプト基を有する化合物、塩化物イオン、及び必要に応じて低分子量膠、高分子多糖類を添加した銅電解液で製造した電解銅箔の少なくとも一方の表面に、モリブデン、鉄、コバルト、ニッケル、タングステンの内の少なくとも1種を含有する酸性銅電解浴を用い、被処理銅箔を陰極とし、該浴の限界電流密度付近の電流密度で電解して銅のやけめっき層を形成することを特徴とするファインパターンプリント配線用銅箔の製造方法。

【請求項5】 請求項4に記載のやけめっき層の上に銅のめっき層を形成することを特徴とするファインパターンプリント配線用銅箔の製造方法。

【請求項6】 請求項4に記載の銅のやけめっき層又は請求項5に記載の銅のめっき層の上にニッケル又はその合金めっき層、亜鉛又はその合金めっき層、コバルト又はその合金めっき層、クロメート皮膜の少なくとも一つの層を設け、さらにその上に必要によりカップリング剤の層を形成することを特徴とするファインパターンプリント配線用銅箔の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】



## 【発明の属する技術分野】

本発明は、ファインパターンプリント配線用銅箔及びその製造方法に関するものである。

[0002]

#### 【従来の技術】

銅箔の性能でエッチング性に大きな影響のある要因の一つは表面の粗さである。特に、粗化処理を施して樹脂基材と接着する面の粗さの影響が大きい。銅箔の粗さに影響する要因には大きく分けて2つある。一つは未処理銅箔の表面粗さであり、もう一つは粗化処理(めっき処理)で付着した粒状の金属の付き方である。原銅箔である未処理銅箔の表面粗さが粗いと粗化処理後の銅箔表面の粗さも粗くなる。また、一般的に粒状の金属の付着量が多いと粗化処理後の銅箔表面の粗さは粗くなる。粗化処理時の粒状金属の付着量は処理時に流す電流により調節が可能であるが、未処理銅箔の表面粗さは、銅箔を電解で製造する際のドラム状のカソードに銅を析出させる時の電解条件、特に電解液に加える添加剤によって決まるところが大きい。

#### [0003]

一般的に未処理銅箔は、光沢面と呼ぶドラムに接触していた側の面は比較的平滑であるが、逆の面である粗面は凹凸を有する。そこで、粗面を平滑化する試みとして、例えば、チオ尿素などの活性イオウを添加剤として用いた電解銅箔の製造方法が開示されている(例えば特許文献 1 参照)が、この方法でも粗面は光沢面に比較すると未だ粗く、効果は完全ではない。

## [0004]

また、光沢面は比較的平滑であることから、光沢面側に粒状の銅を付着させ樹脂基材との接合強度を上げる試みもなされている(例えば特許文献2参照)が、回路のエッチング時に通常の粗面側にドライフィルムやレジストを貼らなければならず、かかる粗面では凹凸のために銅箔との接着力が低くなり、剥離しやすいという欠点がある。

[0005]



米国特許第5, 171, 417号明細書

## 【特許文献2】

特開平6-270331号公報

[0006]

そこで、プリント配線板用銅箔としては、該銅箔を樹脂基材に強固に接合させるために接着強度を向上させ、合わせてプリント配線板としての所要の電気特性、エッチング特性、耐熱性、耐薬品性を満足させるために銅箔の樹脂基材との被接合面に粗化処理を施し、更には該粗化処理が施された面上に亜鉛めっきやニッケルめっき等を施し、また更に該亜鉛めっきやニッケルめっき等を施した面上にクロメート処理等を施している。

一例として、酸性銅電解浴中で銅箔を陰極とし、限界電流密度付近でいわゆる「やけめっき」を行うことにより銅箔の被接合表面を粗化面とする方法が開示されている(例えば特許文献3参照)。

また、やけめっきにより銅箔被接合面を粗化面とし、該粗化面の微細な突起群の表面を通常の銅めっきによる薄層(いわゆる「カプセル層」)で覆って、該粗化面の微細な突起群を銅箔に安定的に固定する方法が開示されている(例えば特許文献 4 参照)。

[0007]

【特許文献3】

特公昭 4 0 - 1 5 3 2 7 号公報

【特許文献4】

米国特許第3293109号明細書

[00008]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記各特許文献で開示されている技術による銅箔、並びに粗化面の処理方法では、電子機器の小型化及び高性能化が進み、プリント基板の小型化及び高密度化が要求される近年のファインパターン化の要求には対応できず、 樹脂基材との接着強度不足、ファインパターン形成時の足残り、配線ラインの足



喰われ等の問題が指摘されている。

本発明は、かかる従来の技術の課題を解決するためになされたもので、樹脂基材との間で充分な接着強度を有し、ファインパターン形成時の足残り、配線ラインの足喰われ等の問題を解消し、耐熱性、電気特性においても優れたファインパターンプリント配線用銅箔及びその製造方法を提供するものである。

#### [0009]

## 【課題を解決するための手段】

本発明の請求項1は、メルカプト基を有する化合物、塩化物イオン、及び必要 に応じて低分子量膠、高分子多糖類を添加した銅電解液で製造した電解銅箔の少なくとも一方の表面に、モリブデン、鉄、コバルト、ニッケル、タングステンの 内の少なくとも1種を含有する電解浴でやけめっき層を設けたことを特徴とする ファインパターンプリント配線用銅箔である。

## [0010]

前記ファインパターンプリント配線用銅箔のやけめっき層の上に更に銅のめっ き層を設けることが望ましい。

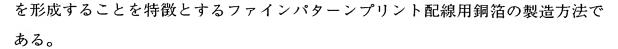
また、前記ファインパターンプリント配線用銅箔の銅のやけめっき層又はその上に設けた銅のめっき層(カプセル層)の上に更にニッケル又はその合金めっき層、亜鉛又はその合金めっき層、コバルト又はその合金めっき層、クロメート皮膜の少なくとも一つの層を設け、さらにその上に必要によりカップリング剤の層を設けることが好ましい。

#### [0011]

本発明の請求項4は、メルカプト基を有する化合物、塩化物イオン、及び必要に応じて低分子量膠、高分子多糖類を添加した銅電解液で製造した電解銅箔の少なくとも一方の表面に、モリブデン、鉄、コバルト、ニッケル、タングステンの内の少なくとも1種を含有する酸性銅電解浴を用い、被処理銅箔を陰極とし、該浴の限界電流密度付近の電流密度で電解して銅のやけめっき層を形成することを特徴とするファインパターンプリント配線用銅箔の製造方法である。

#### $\{0012\}$

本発明の請求項5は、前記請求項4に記載のやけめっき層の上に銅のめっき層



## [0013]

本発明の請求項6は、請求項1に記載の銅のやけめっき層又は請求項2に記載の銅のめっき層の上にニッケル又はその合金めっき層、亜鉛又はその合金めっき層、コバルト又はその合金めっき層、クロメート皮膜の少なくとも一つの層を設け、さらにその上に必要によりカップリング剤の層を形成することを特徴とするファインパターンプリント配線用銅箔の製造方法である。

# [0014]

本発明における、メルカプト基を有する化合物としては、3ーメルカプト1ープロパンスルホン酸塩が好適である。3ーメルカプト1ープロパンスルホン酸塩は、HS(CH<sub>2</sub>)3 SO<sub>3</sub> Na等で示される化合物で、単独では銅の結晶を微細化する効果はそれほどないが、他の有機化合物と組み合わせて用いることにより、銅の結晶を微細化し、凹凸の少ないめっき表面を得ることができる。メルカプト基を有する化合物は当該分子が硫酸銅電解液中の銅イオンと反応し、錯体となることにより、或いはめっき界面に作用して過電圧を上昇させることによって銅の結晶を微細化し、凹凸の少ないめっき面を形成するものと推定される。

#### [0015]

本発明で使用する高分子多糖類としては、デンプン、セルロース、植物ゴムなどの炭水化物で、一般に水中でコロイドとなるものが好ましい。工業的に安価に提供されているものとして、デンプンでは食用デンプン、工業用デンプン、デキストリン、セルロースとしては水溶性セルロースエーテル(カルボキシメチルセルロースナトリウム、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロースエーテル等)、また、植物ゴムとしてはアラビアゴムやトラカンドゴムが好ましい。

#### [0016]

上記高分子多糖類は、メルカプト基を有する化合物と組み合わせることにより、銅の結晶を微細化し、凹凸のないめっき面を形成する。更に結晶の微細化に加えて、これらの高分子多糖類には、製造された銅箔の脆化を防止する働きがある。これらの高分子多糖類は銅箔に蓄積される内部応力を緩和するため、陰極から

剥離され巻き取られる際の破れや銅箔が丸まってしまう現象を防止するばかりでなく、常温及び高温の伸び率も改善する。

#### $\{0017\}$

本発明で使用する低分子量膠は、一般に提供されている膠、或いはゼラチンを酵素や酸もしくはアルカリで分解し、その分子量を小さくした膠で、例えばニッピゼラチン社製の"PBF"や米国Peter-Cooper社製の"PCRA"として市販されているものが使用できる。これらの膠の分子量は1万以下で、低分子量のためゼリー強度が著しく低いのが特徴である。

#### [0018]

通常の膠は、マイクロポロシティーの防止や粗面の粗さを抑え、形状を整える効果があるが、伸び特性を低下させるという弊害もある。しかしながら通常の膠(やゼラチン)として市販されているものよりも分子量の小さい膠を使用すると、伸び特性などを大きく犠牲にせず、マイクロポロシティーの防止や粗面の粗さを抑えて形状を整える効果がある。

なお、メルカプト基を有する化合物に高分子多糖類と低分子量膠を同時に加えると、それぞれを単独で加えるよりも、銅箔の高温伸び率が改善されるとともに、マイクロポロシティーの防止や細かで均一な凹凸面を得ることが可能となる。

#### [0019]

更に、上記の他、電解液に更に塩化物イオンを添加する。電解液中に塩化物イオンがまったく存在しないと、所望される銅箔粗面がロープロファイル化できないからである。その添加量としては、数ppmで効果が出てくるが、広い電流密度範囲で安定してロープロファイル銅箔を製造するためには、10~60ppmの範囲に保つことが好ましい。60ppmを越える添加量でもロープロファイル化されるが、添加量を増加したほどにはその効果に著しい増進が認められず、逆に添加量が過剰になると、樹枝状の電析が起こり、或いは限界電流密度が低下するので好ましくない。

### [0020]

上述したように、電解液にメルカプト基を有する化合物、高分子多糖類、低分子量膠と微量の塩化物イオンを併用添加することにより、ファインパターン化の

ためのロープロファイル銅箔に求められる種々の特性が高いレベルで実現できる。更には、本発明により製造された銅箔(以下未処理銅箔という)の析出面の表面粗度 $R_Z$  は該未処理銅箔の光沢面の表面粗度 $R_Z$  と同程度か、それより小さい箔となるため、析出面上に後述する粗化処理を施した後の表面処理銅箔は従来のものに比較して更にロープロファイルとなり、大きなエッチングファクターを持った箔となる。

#### [0021]

上記で得られる両面の表面粗度が同程度か、粗面の方が光沢面より小さい箔に設けるやけめっき層の見かけ膜厚は、 $0.2\sim2.5\,\mu\text{m}$  であることが好ましく、 $0.4\sim1.5\,\mu\text{m}$  であることが更に好ましい。ここで、「見かけ膜厚」とは、"やけめっき"の処理電流を流した時に電析する粒状のめっきを平滑めっきに換算して求めた膜厚である。

## [0022]

本発明の銅箔は、前記のやけめっき層の上に銅のめっき層(いわゆる「カプセル層」)を形成したものであってもよく、カプセル層の見かけ膜厚は、 $0.2\sim2.5~\mu \text{m}$ であることが好ましく、 $0.4\sim1.5~\mu \text{m}$  であることが更に好ましい。

#### [0023]

なお、本発明の銅箔は、所望により、更に前記のやけめっき層又はカプセル層の上にニッケル又はその合金のめっき層、亜鉛又はその合金のめっき層、コバルト又はその合金のめっき層、クロメート皮膜の少なくとも一つの層を形成したものであってもよく、更にはこれらカプセル層又は前記ニッケルめっき層等の上にカップリング剤処理を施したものであってもよい。このように本発明の銅箔表面には、クロメート皮膜或いはニッケル、亜鉛、コバルト又はその合金の少なくとも何れか一つのめっき層を所望により施すことで、目的とする性能を有するファインパターンプリント配線に適した銅箔とすることができる。

## [0024]

一方、本発明のやけめっき層を形成する方法は、酸性銅電解浴を用い、被処理 銅箔を陰極とし、該電解浴の限界電流密度付近の電流密度で電解して銅箔表面に 銅のやけめっき層を形成する製造方法であり、該電解浴の電解液中にモリブデン 、鉄、コバルト、ニッケル、タングステンの少なくとも 1 種を含有させる。

## [0025]

ここで、モリブデンの濃度は $0.001\sim5$  g/lが好ましい。モリブデンの濃度が0.001 g/l未満では所望の効果が顕著でなく、一方5 g/lを超えて添加しても所望の効果がその存在量の増加に比し顕著に増大しないので経済的ではない。更にやけめっき層が粉状化しやすくなるので好ましくない。

鉄、コバルト、ニッケルは $0.1\sim10$  g/l含有させるのが好ましく、タングステンの濃度は0.1 p p m~l p p m以上含有させるのが好ましい。上記鉄等の規定濃度外の挙動はモリブデンのそれと同様である。

#### [0026]

なお、これらの添加剤は電解液に溶解するものであれば特に限定されないが、 代表的な化合物としては下記のものが挙げられる。

1. モリブデン :モリブデン酸ナトリウム (2水塩)

2. 鉄 : 硫酸第1鉄(7水塩)

3. コバルト : 硫酸コバルト (7水塩)

4. ニッケル : 硫酸ニッケル (7水塩)

5. タングステン:タングステン酸ナトリウム(2水塩)

#### [0027]

酸性銅電解浴としては、鉱酸であればいずれの酸でも使用し得るが、通常は、 硫酸浴(銅として硫酸銅含有)を用いることが好ましい。

一例として、酸性銅電解浴の液条件を例示すると、

1. 銅 :  $5 \sim 50 \text{ g} - \text{Cu} / 1$ 

2.  $\pm 1$ 7 $\pm 1$ 2.  $\pm 1$ 7 $\pm 1$ 8.  $\pm 1$ 9.  $\pm 1$ 19.  $\pm 1$ 19.

3. その他 : 0. 01~10g-M/l(M=Fe, Co, Ni)又は0.1

ppm~lppm-W、の一種以上

4. 酸 :  $1.0 \sim 2.0.0 \,\mathrm{g} - \mathrm{H}_2 \,\mathrm{SO}_4 / 1$ 

5. 液温 : 室温~50℃

[0028]



本発明の銅箔の製造方法においては、前記のやけめっき層を形成する工程に次いで、該やけめっき層の上に銅のめっき層を設けてもよい。

また、本発明の銅箔の製造方法においては、前記のやけめっき層を形成する工程に次いで、該やけめっき層の上にニッケル又はその合金のめっき層、亜鉛又はその合金のめっき層、コバルト又はその合金のめっき層、若しくはクロメート皮膜を形成する工程を行ってもよい。

## [0029]

更に前記銅のめっき層形成工程に次いで、ニッケル又はその合金のめっき層、 亜鉛又はその合金のめっき層若しくはコバルト又はその合金のめっき層、若しく はクロメート皮膜を形成する工程を行ってもよい。

更にまた前記銅のめっき層或いは前記クロメート皮膜或いはニッケル、亜鉛、 コバルト又はそれらの合金のめっき層の形成工程に次いで、その上にシリコーン カップリング剤処理工程を設けてもよい。これら工程の条件は、公知の方法に従 って設定することができる。

## [0030]

## 【発明の実施の形態】

以下に、本発明を実施例に基づき更に詳しく説明する。ただし、本発明はこれ らに限定されるものではない。

#### [0031]

#### (1) 未処理銅箔の製造

#### a. 実施例 1 ~ 4

硫酸銅90g/1-硫酸110g/1の酸性銅電解浴に表1に示す組成の添加剤を添加した。表中、MPSは3-メルカプト1-プロパンスルホン酸ナトリウム、HEC(高分子多糖類)はヒドロキシエチルセルロース、膠は分子量3,000低分子量膠、及び塩化物イオンを表1に示す濃度となるように、それぞれ添加し製箔用電解液を調製した。なお、塩化物イオン濃度を全て30ppmに調整したが、塩化物イオン濃度は上述したようにこの濃度に限定されるものではない。

調製した電解液を用い、アノードには貴金属酸化物被覆チタン電極、陰極には



チタン製回転ドラムを用いて表1に示す電解条件の下に、18μm厚みの未処理 銅箔を電解製箔によって製造した。

#### [0032]

### b. 比較例1、2

硫酸銅90g/1-硫酸110g/1の酸性銅電解浴に表1に示す組成の添加剤(膠は分子量60,000の膠を使用)を添加し、実施例と同様の製法で比較例の未処理銅箔を製造した。

#### [0033]

各実施例、比較例で製造した未処理銅箔の表面粗さ $R_Z$ 、 $R_a$  は表面粗さ計(小坂研究所製SE-3 C型)を用いて測定した(ここで、表面粗さ $R_Z$ 、 $R_a$  とは、J I S B 0 6 0 1  $^{-1994}$  「表面粗さの定義と表示」に規定された $R_Z$ 、 $R_a$  である)。

幅方向の常温での、及び180°Cの温度における5分間保持後での伸び率並びに各々の温度での引張り強さを引張り試験機(インストロン社製1122型)を用いて、それぞれ測定した。結果を、表2に示す。

# [0034]

表1 電解液組成と電解条件

	添加	電解条件					
	MPS	HEC	膠	チオ尿素	塩素	電流密度	液温
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(A/dm <sup>2</sup> )	(°C)
実施例1	1.5	10.0	0 -		30	50	58
実施例2	0.5	0	3.0		30	50	58
実施例3	0.8	3.0	6.0		30	50	58
実施例4	1.0	5.0	5.0		30	50	58
比較例1			1.5	0.4	30	50	58
比較例2			4.0		30	50	58

電解液は、硫酸銅/硫酸溶液。濃度は銅:90g/1、硫酸:110g/1



MPS:3-メチルカプト1-プロパンスルフン酸ナトリウム

HEC:ヒドロキシエチルセルロース

膠:実施例2~4は低分子量膠(分子量3,000)

比較例1,2は通常の膠(分子量60,000)

[0035]

表2 未処理銅箔の表面粗さ及び機会特性

	粗面粗さ		光沢面粗さ		常温		高温(180℃)	
	(μ)		(μ)					
	Rz	Ra	Rz	Ra	引張強さ	伸び	引張強さ	伸び
実施例1	1.3	0.30	2.0	0.40	37.2	18.1	18.6	26.7
実施例 2	2.1	0.32	2.1	0.35	33.6	11.7	19.5	19.7
実施例3	1.1	0.20	1.8	0.35	35.3	19.8	19.0	24.6
実施例4	0.6	0.14	1.4	0.23	33.8	14.4	18.7	25.8
比較例1	3.3	0.40	2.0	0.37	36.8	9.0	20.3	8.0
比較例2	4.8	0.70	2.1	0.32	33.7	9.5	20.5	2.0

引張強さ:kgf/mm<sup>2</sup>

伸び:%

[0036]

表2から明らかなように未処理銅箔の粗面の粗さRzは光沢面の粗さRzと同じかそれより小さくなっているのに対し、比較例では粗面の粗さRzは光沢面の粗さRzより大きく、粗い表面となっている。また、常温、高温における引張り強度実施例、比較例共にほとんど差はないが、伸びは実施例の方が大きく優れている。

[0037]

#### (2) やけめっき層の形成

実施例1~4で製造した未処理銅箔に表3の条件にて直流による陰極電解処理 を施し、該未処理銅箔の粗面上に微細な突起群からなるやけめっき層を電析させ た。



# [0038]

# 表 3 粗化液組成

	銅	硫酸	Мо	Ni	Fe	w	Со	As	液温
	g/l	g/l	g /l	g/l	g/l	ppm	g/l	ppm	${\mathcal C}$
実施例 A	25	160	0.35		4.0	0.2			30
実施例 B	25	160	0.05	•	8.0	0.4			30
実施例 C	25	160	0.25	2.0					30
実施例 D	25	160	0.25				2.0		30
実施例 E	25	160	0.35		4.0				30
実施例F	25	160				0.8			30
実施例G	25	160			4.0				30
比較例 H	25	140						350	30

#### やけめっきの条件

	電流密度	処理時間		
やけめっき	1 0∼5 0 A/dm2	2~15秒		

上記実施例では液組成、めっき条件でやけめっきを2回行ったが、やけめっきは1回又は複数回行なってもよい。

## [0039]

#### (3) カプセルめっきの形成

粗面上に微細な突起群が形成された前記の表面処理銅箔に下記の条件にて直流 による陰極電解処理を施し、微細な突起群を銅の薄層で覆った。

電解液と電流条件

銅	硫酸	液温	電流密度	処理時間
65g/l	100g/l	50℃	1 0∼3 0 A/dm2	2~15秒

上記実施例では液組成、めっき条件でやけめっきを、及びカプセルめっきをそれぞれ2回行ったが、やけめっき及びカプセルめっきは1回又は複数回行なって



もよい。

## [0040]

## (5) 性能測定

各実施例、比較例で得られた銅箔に付きFR-4との接着強度を測定した。その結果を表4に示す。

# [0041]

表4 FR-4との接着強度

箔種		原箔 Rz	粗化後 Rz	FR-4 接着強度
実施例A	電解	1.3	1.9	1.10 kgf/cm <sup>2</sup>
実施例B	電解	1.3	2.0	1.05
実施例C	電解	1.3	2.9	1.07
実施例D	電解	1.3	3.2	1.08
実施例E	電解	1.3	3.3	1.25
実施例F	電解	1.3	2.2	1.09
実施例G	電解	1.3	4.1	1.21
比較例H	電解	1.3	4.5	0.90

### [0042]

なお、FR-4との接着強度の測定はFR-4基材に銅箔を載せ、プレス温度 170  $\mathbb{C}$ 、面圧力  $10\sim15$  k g / c m 2  $\mathbb{C}$  5 5 分間プレスし、常温に戻してから引き剥がし、その接着強さを測定した。

表 4 に示すように、実施例での接着強度は 1 . 0 k g f / c m  $^2$ 以上であったあったのに対し、比較例では 0 . 9 0 k g f / c m  $^2$ であった。

### [0043]

なお、銅のメッキ表面にニッケルめっき、亜鉛めっき、コバルトめっき、それらの合金めっき、クロメート皮膜及びカップリング剤処理の少なくとも一つを施すことにより、耐熱性・耐HC1性・防錆力・接着強度を向上することができる。

実施例1で表面処理した銅箔を用いてファインパターン配線板を製造したところ、足残り、ラインの足喰われがなく、導体となる幅を40 μまで狭めることが



できた。なお、光沢面へのドライフィルムやレジストの接着力も充分であった。 また、銅のカプセルめっきを施すことにより粉落ち現象も生じなかった。

## [0044]

本発明は上記実施例  $1\sim 4$  に示す通り、平滑な表面を有する未処理銅箔を先ず製造し、該未処理銅箔の平滑な表面にやけめっき層を設けるため、やけめっき層の見かけの膜厚は  $0.2\sim 2.5$   $\mu$  mとすることができ、該平滑な面に銅等の粒子をつけることにより  $2\sim 3$   $\mu$  m以下という非常に微細な表面粗度の銅箔が提供可能となり、従来方法を用いた比較例と比較して低粗度・高接着強度を有するファインパターンプリント配線に好適な銅箔となる。

## [0045]

本発明銅箔を用いることによりファインパターン回路に適用可能な表面粗度が 非常に小さく、なおかつ高接着強度を有する銅箔及びその製造方法を提供するこ とが出来る。

本発明に従えば、ファインパターンプリント配線用銅箔としての所定の性能を 充分に満足する環境に優れた銅箔及びそのための製造方法を提供することができ る。

#### [0046]

#### 【発明の効果】

本発明は上述したように、樹脂基材との間で充分な接着強度を有し、電子機器の小型化及び高性能化が進み、プリント基板の小型化及び高密度化が要求される近年のファインパターン化の要求に対応し、ファインパターン形成時の足残り、配線ラインの足喰われ等の問題がなく、耐熱性、電気特性においても優れたファインパターンプリント配線用銅箔を提供し、更に該銅箔の優れた製造方法を提供するものである。



要約書

## 【要約】

【課題】 樹脂基材との間で充分な接着強度を有し、ファインパターン形成時の 足残り、配線ラインの足喰われ等の問題を解消し、耐熱性、電気特性においても 優れたファインパターンプリント配線用銅箔及びその製造方法を提供することを 目的とする。

【解決手段】 本発明は、メルカプト基を有する化合物、塩化物イオン、及び必要に応じて低分子量膠、高分子多糖類を添加した銅電解液で製造した電解銅箔の少なくとも一方の表面に、モリブデン、鉄、コバルト、ニッケル、タングステンの内の少なくとも1種を含有する電解浴でやけめっき層を設けたことを特徴とするファインパターンプリント配線用銅箔である。

また、前記ファインパターンプリント配線用銅箔のやけめっき層の上に更に銅のめっき層を設けることが望ましい。

【選択図】

なし

# 認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-033160

受付番号 50300214934

書類名 特許願

担当官 第六担当上席 0095

作成日 平成15年 5月 7日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 2月12日

【特許出願人】 申請人

【識別番号】 300062979

【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区岡野2丁目4番3号

【氏名又は名称】 古河テクノリサーチ株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 591056710

【住所又は居所】 東京都千代田区神田錦町1丁目8番地9

【氏名又は名称】 古河サーキットフォイル株式会社

特願2003-033160

## 出願人履歴情報

識別番号

[300062979]

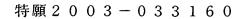
1. 変更年月日

2000年 8月10日

[変更理由] 住 所

新規登録 神奈川県横浜市西区岡野2丁目4番3号

氏 名 古河テクノリサーチ株式会社



# 出願人履歷情報

識別番号

[591056710]

1. 変更年月日 [変更理由] 1991年 3月 1日

新規登録

住 所 氏 名

東京都千代田区神田錦町1丁目8番地9

古河サーキットフォイル株式会社